

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2000-164224**(43)Date of publication of application : **16.06.2000**

(51)Int.Cl.

H01M 4/88

H01M 4/86

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : **10-339468**(22)Date of filing : **30.11.1998**(71)Applicant : **HONDA MOTOR CO LTD**(72)Inventor : **SHINKAI HIROSHI****TANAKA ICHIRO****ONODERA MINAKO****IWASAKI KAZUHIKO****OBA TSUGIO****KATO HIDEO****BABA ICHIRO****(54) ELECTRODE FOR FUEL CELL****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance power generation by mixing platinum carrying carbon of an electrode catalyst, an alcohol solution of solid polymer electrolyte membrane component, and an organic solvent with a stirring apparatus having crushing effect, converting the carbon in high structured form with a three-dimensional vibration stirring apparatus, applying to a gas diffusion electrode substrate or a solid polymer electrolyte membrane, and removing the solvent to form a catalyst layer.

SOLUTION: Platinum carrying carbon with a specified ratio of platinum, an alcohol solution of an ion conductive component of a solid polymer electrolyte membrane component having a sulfone group which is a hydrogen ion exchange group, and an organic solvent are uniformly mixed with a planetary ball mill or a homogenizer to highly disperse them. By the next stirring with a three-dimensional vibration stirring apparatus, degree of aggregation association of structured carbon comprising many primary particles is increased, the viscosity of carbon paste is increased, and entering of the carbon paste into pores of porous carbon paper of a gas diffusion electrode substrate is made difficult. The utilization factor of the platinum catalyst is enhanced, and conductivity is increased. By heating in an inert gas atmosphere after coating, the solvent is removed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-164224
(P2000-164224A)

(43) 公開日 平成12年6月16日 (2000.6.16)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テコード (参考)
H 0 1 M	4/88	H 0 1 M	C 5 H 0 1 8
	4/86		M 5 H 0 2 6
	8/02		E
	8/10		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-339468

(22) 出願日 平成10年11月30日 (1998. 11. 30)

(71) 出願人 000005326

本田技研工業株式会社
東京都港区南青山二丁目1番1号

(72) 発明者 新海 洋

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

(72) 発明者 田中 一郎

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

(74) 代理人 100085224

弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用電極

(57) 【要約】

【課題】 カーボンペーパーなどの多孔性のガス拡散電極基材に触媒層形成用の電極ペーストを塗布した場合に、基材の細孔内部にペーストが入り込み、ガス拡散層の細孔の閉塞をきたし、触媒利用率が低下することのない固体高分子電解質型燃料電池用の電極を提供すること。

【解決手段】 電極触媒である白金担持カーボン、固体高分子電解質膜成分であるイオン導電成分のアルコール溶液および有機溶媒を2段階攪拌して得られる高ストラクチャー化電極ペーストを、ガス拡散電極基材および/または固体電解質膜に塗布した後、溶媒を除去する3工程より得られる触媒層を有する燃料電池用電極。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極触媒である白金担持カーボン、固体高分子電解質膜成分であるイオン導電成分のアルコール溶液および有機溶媒を、粉砕効果を有する攪拌装置にて均一に混合して電極ペーストを製造する第1の工程、3次元振動攪拌装置により電極ペーストを攪拌して白金を担持しているカーボンを高ストラクチャー化する第2の工程、ならびに高ストラクチャー化された電極ペーストをガス拡散電極基材および／または固体高分子電解質膜に塗布したのち、溶媒を除去する第3の工程より得られる触媒層を有することを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項2】 粉砕効果を有する攪拌装置が、遊星ボールミルまたはホモジナイザーである請求項1記載の燃料電池用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池用電極に関し、詳しくは、固体高分子電解質型燃料電池用の電極に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池、その中でも固体高分子電解質型燃料電池は、固体高分子電解質としてイオン交換樹脂膜などが使用され、この電解質膜を挟んで負極および正極の両電極を配置し、例えば負極側に水素を、また正極側には酸素また空気を供給することにより電気化学反応を起こさせて電気を発生させるものである。

【0003】そして、固体高分子電解質型燃料電池に使用される電極として、いわゆるMEA (Membrane Electrode Assembly) が公知であり、カーボン担体に貴金属の担持された触媒粒子と、触媒粒子表面に形成される固体高分子電解質成分と、触媒粒子を相互に結着させるフッ素樹脂から電極を形成し、この電極を固体高分子電解質膜の二つの主面に配して電池が構成されている (特開平5-36418号公報)。

【0004】その固体高分子電解質膜に接する負極および正極の両電極としては、反応を促進するため、その電極中に白金、その他の貴金属触媒が添加、使用される形式のものが、この形式の電極の製造法としてはこれまで種々のものが提案されている。具体的には、触媒粒子を固体高分子電解質成分と混合してなる触媒層を固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂膜に塗布またはガス拡散電極基材に塗布することにより製造される。

【0005】しかしながら、このように固体高分子電解質膜に触媒層を塗布または熱圧着などにより接合するだけでは、反応部位が電解質と電極との2元的な界面に極限され、実質的な作用面積が少ない。このため、これを改善する手法の一つとして、固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂膜に、白金などの触媒金属を担持したカーボン粉末とイオン交換樹脂膜粉末とポリスチレン結着剤との混合物からなる電子-イオン混合伝導体層を接合

することにより、電極材料と固体電解質膜材料との接点を多くし、反応部位を3次元化し作用面積を上げることが図られている (例えば、「電気化学」第53巻、No. 10、P. 812~817 (1985))。

【0006】この場合、通常、白金などの触媒金属を担持したカーボン粉末とイオン交換樹脂溶液 (イオン導電成分) および有機溶媒との混合物を、ホモジナイザ、ボールミルなどを用いて攪拌混合して電極触媒層形成用ペーストが調製される (特開平8-88008号公報)。また、上記ペーストを、導電性でガス拡散性の多孔質基材またはイオン交換膜の表面に被着して触媒層を形成させガス拡散電極を作成するに際しては、ガス拡散層の細孔の閉塞を抑制するために高粘度とすることが必要とされている (特開平8-236122号公報)。そして、多孔性の基材として、カーボンペーパーを使用した場合に、ペーストの粘度を2,000~20,000cP程度に調整するために、増粘剤を添加する方法が提案されている (特開平8-236123号公報)。

【0007】さらに、白金などの触媒金属を担持したカーボン粉末は、ボールミルで破砕することにより、担体に用いているカーボンブラックの鎖状構造が切れると共に粒子が破砕され、新しい表面が形成され、白金などの触媒金属を担持したカーボン粉末のコロイド粒子の一部が、この新表面上に付着し均一分散されるとともに、破砕のエネルギーにより一部固溶体化あるいは合金化し、触媒活性を向上させる (特開平1-266848号公報)。また、白金などの金属粒子をカーボンに担持させた触媒をボールミルで粉砕すると、担体として用いられるカーボンのストラクチャーが破壊され、粒径も細くなり、バインダー (ポリテトラフルオロエチレン) との混合が均一になる (特開平5-47389号公報)。また、単粒子が鎖状につながった高ストラクチャー構造を有するアセチレンブラックをカッター付き粉砕機により粉砕し、単粒子化すると (平均粒子径が $0.5 \pm 0.2 \mu\text{m}$ 、かつ、平均比表面積 $\geq 70 \text{ m}^2/\text{g}$)、高ストラクチャー構造のカーボンよりも白金の分散性が高くなり触媒活性が増大することが知られている (特開平5-89880号公報)。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような技術的背景の下でなされたものであり、従来のボールミルなどを使用した混合によって得られる白金担持カーボンとイオン導電成分の分散液 (電極ペースト) の持つ問題点、すなわち、多孔性の基材として使用するカーボンペーパーに該ペーストを塗布した場合、カーボンペーパーの細孔内部にペーストが入り込み、ガス拡散層の細孔の閉塞をきたし、触媒利用率が低下するという問題点を解決するとともに、白金担持カーボンを高ストラクチャー化させることにより、触媒粒子がイオン導電成分で均一に被われ導電性が高く、かつ発電性能を高めることが

できる技術を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記した問題点を解決すべく鋭意研究の結果、従来技術において使用される結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン系樹脂や増粘剤を添加することなく、白金担持カーボンとイオン導電成分のアルコール溶液および有機溶媒より構成される分散液を2段階攪拌することにより、この問題点が解決できることを見だし本発明に到達した。

【0010】本発明は、電極触媒である白金担持カーボン、固体高分子電解質膜成分であるイオン導電成分のアルコール溶液および有機溶媒を、粉碎効果を有する攪拌装置にて均一に混合して電極ペーストを製造する第1の工程、3次元振動攪拌装置により電極ペーストを攪拌して白金を担持しているカーボンを高ストラクチャー化する第2の工程、ならびに高ストラクチャー化された電極ペーストをガス拡散電極基材および/または固体高分子電解質膜に塗布したのち、溶媒を除去する第3の工程より得られる触媒層を有することを特徴とする燃料電池用電極を提供するものである。この場合、粉碎効果を有する攪拌装置が、遊星ボールミルまたはホモジナイザーであることが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明は、白金担持カーボンとイオン導電成分のアルコール溶液および有機溶媒を、第1段の攪拌混合により白金担持カーボンの凝集塊を粉碎した高分散カーボンペーストを、再度、第2段の3次元振動攪拌により高ストラクチャー化させ、粘度をもたせることによりカーボンペーパーの細孔内部への上記ペーストの入り込みを防止し、もって白金触媒の利用効率を向上させようとするものである。

【0012】ここで、カーボンブラックの高ストラクチャー化について説明する。カーボンブラックは、ストラクチャーと称せられる凝集構造をとり、高ストラクチャー構造とは、多数の一次粒子が繋がって形成されるストラクチャー（アグリゲート）が凝集会合し、高度にからみ合った集合体を形成した状態をいう。それゆえ、高ストラクチャー化とは、比較的凝集会合が低く、分枝度の少ないストラクチャーのカーボンブラックを高ストラクチャー構造に変化させることを意味する。かくして、高ストラクチャー化されたカーボンペーストの粘度は上昇し、いわゆる増粘現象が認められる。本発明は、上記したように、破碎された電極ペースト（低ストラクチャー構造）を3次元振動攪拌装置を用いて攪拌することにより、高ストラクチャー化が可能となることを見だし、達成されたものである。さらに、導電付与能力と高ストラクチャー化の度合いには相関関係にあり、高ストラクチャー化が進むほど、導電性が增大する傾向にある。これは、白金担持カーボンをイオン導電成分〔例えば、アルドリッチケミカル社製の商品名「Nafion」(5

重量%アルコール溶液)〕とともに攪拌混合し、高ストラクチャー化を具現化すると、担体カーボンの細孔部にイオン導電成分が入り込むことによる。

【0013】本発明において、電極触媒として使用される白金担持カーボンは、カーボンに常法で10～30重量%の白金を担持したカーボンで、担体となるカーボンは、ケッチェン法やアセチレン法などで作られる高ストラクチャーで、かつ平均比表面積の大きいものが好適に使用される。

【0014】本発明において使用される固体高分子電解質膜は、水素イオンに対するイオン交換基としてスルホン基を有する固体高分子電解質膜であり、フッ素系スルホン酸高分子樹脂から製造された固体高分子電解質膜、例えば、デュポン社（DuPont社）製の商品名「Nafion-115膜」を挙げることができ、その膜厚は20～120 μ m程度である。従って、この場合、本発明において使用される固体高分子電解質膜成分であるイオン導電成分は、パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂であり、通常、固体高分子電解質のアルコール溶液が使用され、例えば、アルドリッチケミカル社製の商品名「Nafion」(5重量%アルコール溶液)を挙げることができる。

【0015】本発明の第1の工程において使用される白金担持カーボンと固体高分子電解質（イオン導電成分）量の量的割合は、固体高分子電解質量が白金触媒量（白金担持カーボン）に対して、重量比にして0.2～2.0の範囲にあるのが好ましい。この割合が、0.2未満の場合では、イオン導電性が著しく低下し、一方、2.0を超えると、電極内部のガス拡散性の低下をきたすので、所望の触媒活性が得られない恐れがある。電極ペースト塗布後、白金触媒量は、0.5～0.7mg/cm²となるように選択するのが好ましい。

【0016】上記、白金担持カーボンとイオン導電成分を攪拌混合する際に使用される有機溶媒は、カーボンの分散が良好で固体高分子電解質膜の機能を低下させないものであれば、いかなるものも使用できるが、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルとイソプロパノールとの容積比にして50/50%混合物などが好適に用いられる。さらに、電極触媒層形成用の電極ペーストの動粘性などのレオロジー的特性が損なわれない程度に、水やケトン、エステルなどの酸素と反応しない溶媒を添加混合することができる。

【0017】溶媒の使用量は、使用される固体高分子電解質のアルコール溶液の濃度により変化するが、アルコールとの混合溶媒が、電極ペースト塗布後、固体高分子電解質（イオン導電成分）が0.1～1.4mg/cm²となるように選択するのが好ましく、通常、固体高分子電解質の濃度が2～20重量%である。

【0018】本発明の第1の工程において、攪拌混合に

使用される攪拌装置は、従来技術でこの分散液の製造に常用される超音波分散装置ではなく、力学的に粉碎効果を有する攪拌混合装置であればいかなるものも使用することができる。例えば、ホモジナイザー、ボールミル、遊星ボールミル、サンドミルなどを挙げることができる。特に、粉碎効果の観点から、ホモジナイザー、ボールミル、遊星ボールミル、サンドミルが好ましい。

【0019】また、攪拌混合を効率よく行なうために、カーボン担持白金触媒、イオン導電成分溶液および有機溶媒の全混合投入量が、攪拌混合装置の容器容量の三分の一程度が好ましく、攪拌混合時間は常温において、通常、60～300分の範囲である。混合攪拌時間が60分未満では、担持カーボンの粉碎が不充分であり、一方、300分を超えてもそれ以上の担持カーボンの著しい粉碎効果は得られない。

【0020】次に、本発明の第2の工程において使用される、高分散カーボン電極ペーストを攪拌して高ストラクチャー化する3次元振動攪拌装置は、第1の工程において破碎されたストラクチャーを修復し、担体カーボンの細孔内部にイオン導電成分を入り込ませる機能を発揮するものでなければならない。

【0021】上記3次元振動攪拌装置は、例えば、図1に示すような装置であって、高分散カーボン電極ペースト10を投入した容器11を設置し、かつモーターの回転軸に対して偏心軸を有するベース板12、該ベース板12を偏心回転させるモーター13、該モーター13を設置するベース板14、該ベース板14を上下に往復運動をさせ、かつ、モーターの回転軸に対して偏心軸を有するカム15、該カム15を回転させるモーター16より構成される。

【0022】この装置に設置した容器11は、モーター13およびモーター16を同時に駆動することにより（回転速度は0～1,500rpmに調節することができる）、モーター13によるベース板12の回転による2次元的な攪拌（遠心攪拌）と同時に、モーター16によるカム15の上下往復運動により被攪拌物に加わる遠心力の方向が3次元的に変化し、3次元的な振動攪拌が行なわれ、高分散カーボン電極ペーストの担体カーボンの一次粒子が再構成されて、第1工程における粉碎前とは異なる構造の高ストラクチャー化を実現することができる。

【0023】上記3次元振動攪拌装置による再攪拌時間は、常温において、通常、30～300分の範囲である。攪拌時間が30分未満では、電極ペーストの高ストラクチャー化が不充分であり、一方、300分を超えると、高ストラクチャー化電極ペーストの粘弾性などのレオロジー的特性を損なう恐れがある。

【0024】さらに、本発明の第3の工程において、高ストラクチャー化電極ペーストは、ドクターブレードなどでガス拡散電極基材および/または固体高分子電解質

膜に所望の膜厚に塗布することができる。膜厚は、スクリーン印刷、あるいはドクターブレードのクリアランスを調節することにより変えることができ、種々の厚みの触媒層（所望のカーボン担持白金触媒量とイオン導電成分を含有する）を被覆することができる。膜厚は、電極ペーストを構成するカーボン担持白金触媒量とイオン導電成分量により変化するものであるが、通常、湿潤時で50～250 μ mの範囲である。膜厚が、50 μ m未満では白金触媒量が不充分となる恐れがあり、一方、250 μ mを超えると乾燥、脱溶媒により形成される触媒層の表面状態が不安定になる恐れがある。

【0025】ここで、ガス拡散電極基材は、いわゆる電子導電性支持体であって、例えば、カーボンペーパーやカーボクロスなどを挙げることができる。とりわけ、カーボンペーパーは、多孔性の基材であり、特に紙すきの原理で製造されているので細孔（空孔）部が多い。また、固体高分子電解質膜は、上記したごとく、フッ素系スルホン酸高分子樹脂から製造された固体高分子電解質膜であり、選択的な水素イオン交換能を有する。

【0026】次いで、本発明の第3の工程において、ガス拡散電極基材および/または固体高分子電解質膜上に塗布固定された高ストラクチャー化された電極ペースト層を、不活性ガス雰囲気中で加熱、乾燥してペースト中に含まれている有機溶媒を除去して、カーボン担持白金触媒とイオン導電成分よりなる触媒層をガス拡散電極基材および/または固体高分子電解質膜上に被覆形成させる。この場合、不活性ガスとしては、窒素、アルゴンなどが好適に使用することができ、まず、常圧、50～80℃においてアルコール成分を除去し、次いで、そのままの温度で減圧下に加熱することによりエチレングリコールなどの有機溶媒を除去することができる。

【0027】以上の3工程により得られた、ガス拡散電極基材および/または固体高分子電解質膜上に被覆形成された触媒層は、これを熱圧着することにより、触媒層を固体高分子電解質膜および/またはガス拡散電極基材に接合することができる。接合は、温度120～150℃、圧力20～200kg/cm²でホットプレスすることにより好適に行なうことができる。温度120℃、圧力20kg/cm²未満の条件の場合、接合が不充分であり、一方、温度150℃、圧力200kg/cm²を超える条件では、イオン導電成分が分解する恐れがある。ホットプレス時間は接合温度や圧力により変化するが、通常、30～120秒が好ましい。ホットプレス時間が30秒未満の場合、接合が不充分となる恐れがあり、一方、120秒を超えると、イオン導電成分の分解やガス拡散電極基材および/または固体高分子電解質膜の変質、変形をきたす恐れがある。

【0028】本発明の第1の攪拌混合工程および第2の3次元振動攪拌工程において、電極触媒、イオン導電成分以外に電極構成材料成分として、もちろん、ポリテト

ラフルオロエチレン系樹脂溶液を混入させても何ら差し支えない。

【0029】また、本発明の第1の工程に使用する攪拌混合装置は、遊星ボールミル、サンドミルなどに限定するものではなく、主に凝集状態にある担体カーボンの凝集塊を粉砕する効果のある攪拌法であればいかなる方法でもよく、上記したように、ホモジナイザーでも好適に使用することができる。さらに、本発明の第2の工程に使用する再攪拌装置としての3次元振動攪拌装置も、それに限定されるものではなく、第1の工程において離れ離れになっている担体カーボンどうしの距離を縮め再成長させるような攪拌法であれば、いかなる方法でもよい。以下に、本発明のプロセスの詳細および作用効果を説明する。

【0030】1. 第1の工程

担体カーボンの粉砕とイオン導電成分によるカーボン微粒子の被覆

電極触媒およびイオン導電成分（アルコール溶液）を含む電極触媒層構成材料と有機溶媒とから構成される電極ペーストを混合する第1段階で、遊星ボールミルのような粉砕効果の高い攪拌混合法を用いて、電極触媒を構成する材料一つである担体カーボン2次凝集体の凝集塊を解く。この際に、解けた担体カーボン粒子の間にはイオン導電成分が入り込む（担体カーボンの細孔内部にイオン導電成分が入り込ませる）。

【0031】上記の粉砕混合工程において、カーボン粒度分布をメジアン径にして、サブミクロンオーダーにしておくことが望ましい。また、上記の粉砕混合工程は、遊星ボールミル攪拌に限ったものではなく、担体カーボンの凝集塊を粉砕する効果をもった攪拌法であれば、いかなるものであってもよい。

【0032】第1の工程においては、担体カーボンどうしに導電ネットワークを与えているストラクチャーをみすみす壊してしまい、MEA作製後の電極の電子導電性を損なう恐れがある。また、上記の工程では、担体カーボンの細孔内部にイオン導電成分をなかなか入り込ませることができない。そこで、第2の工程において、壊れたストラクチャーの修復を行なうとともに、担体カーボンの細孔内部にイオン導電成分を入り込ませ、触媒の利用率高めるものである。

【0033】2. 第2の工程

3次元振動攪拌法によるストラクチャーの修復と担体カーボン細孔内部へのイオン導電成分の充填

第1の工程においては、上記したように、電極ペースト中で粉砕された担体カーボンは、そのストラクチャーまでもが破壊されている。また、担体カーボン表面は、イオン導電成分により覆われてはいるものの、その細孔内部まではなかなかイオン導電成分が入り込んではいかない。そこで、このペーストを3次元振動攪拌装置で再度攪拌することにより、イオン導電成分により覆われた担

体カーボンどうしの距離が縮まり（粘度が上がる）、この際に、担体カーボン細孔内部にイオン導電成分が入り込む。このことにより、担体カーボンに担持されている触媒をイオン導電成分で被覆することができるために接触面積が拡大し、触媒利用率を向上させることができる。また、この工程で、担体カーボンどうしの距離が縮まるので、粉砕により途切れてしまった担体カーボンのストラクチャーを再成長させることができる。しかも、このことによって、形成される電極内の電子導電性を損なう恐れがない。

【0034】3. 第3の工程

上記高ストラクチャー化電極ペーストをガス拡散電極基材および/または固体高分子電解質膜に塗布したのち、溶媒を除去することによる触媒層のガス拡散電極基材および/または固体高分子電解質膜への被覆

本発明の第3の工程においては、上記第1および第2の工程により得られた電極ペーストが、驚くべきことに、ポリテトラフルオロエチレン系樹脂溶液などの結着剤を添加することなく、また、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸アンモニウムや澱粉などの増粘剤を添加することなく、2,000~20,000cP（センチポイズ）程度の高粘度を有するので、カーボンペーパーのような電子導電性支持体（ガス拡散電極基材）および/または「Nafion」で代表させるパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂膜のような固体高分子電解質膜に、所望の膜厚に流動拡散することなく塗布することができる。とりわけ、多孔性の基材として使用するカーボンペーパーなどの電子導電性支持体の細孔内部に該電極ペーストが入り込み、ガス拡散層の細孔の閉塞をきたし、触媒利用率が低下するという恐れはない。

【0035】このように、高ストラクチャー化電極ペーストをガス拡散電極基材および/または固体高分子電解質膜に塗布することにより、電極触媒およびイオン導電成分がガス拡散電極基材および/または固体高分子電解質膜に固定され、アルコールや電極ペーストの調製に使用したエチレングリコールなどの溶媒を窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中において常圧ないし減圧下に乾燥し、溶媒を除去することにより電極触媒およびイオン導電成分よりなる触媒層がガス拡散電極基材および/または固体高分子電解質膜上に均一に被覆された燃料電池用電極を製造することができる。

【0036】次に、本発明により作られた電極の特性を明確にするために、まず、本発明の電極（MEA）と従来法の電極（MEA）の細孔分布を水銀ポロシメーターにより測定した結果を図2に示す。ただし、図2中、実施例1は、本発明の2段階攪拌法により作られた電極の細孔分布を、また、比較例1は、従来法の1段階攪拌混合法により作られた電極の細孔分布を示す。

【0037】図2から明らかなように、本発明の第1の

工程および第2の工程により作られた電極の細孔分布は、第1の工程のみにより作られた電極より、小さい細孔の容積が減少しており、担体カーボンの微小な細孔内部にイオン導電成分が入り込んでいるといえる。

【0038】また、本発明の電極と従来法の電極について、CO吸着測定装置により比表面積（単位質量当たりの白金表面積）を測定した結果を図3に示す。ただし、図3において、実施例1は、本発明の2段階攪拌法により作られた電極のイオン導電成分に覆われていない白金表面積を、比較例1は、従来法の1段階攪拌混合法により作られた電極のイオン導電成分に覆われていない白金表面積を示す。

【0039】図3から明らかなように、本発明の第1の工程および第2の工程により作られた電極のCO吸着測定においてもCO吸収量が減少しているため、イオン導電成分による電極触媒の被覆が従来電極よりも向上していることが明らかであり、これより本発明の電極の性能が向上しているといえる。

【0040】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を説明する。なお、実施例中、特に示さない限り、「%」または「部」は重量基準である。ここで、次の実施例1においては、第1の工程の攪拌混合に遊星ボールミルを使用しているが、これに代えてホモジナイザーを用いることができることは言うまでもない。

実施例1

固体高分子電解質のアルコール溶液として、アルドリッチケミカル社製の5%ナフィオン（Nafion）溶液を、固体高分子電解質量が白金触媒量（20%Pt担持カーボン）に対し0.2~2.0%になるようにNafion量とPt触媒量を調整した。

【0041】前工程で調製したナフィオン溶液と白金触媒の分散液30ミリリットルおよび有機溶媒としてエチレングリコール20ミリリットルを遊星ボールミル専用容器に投入した。この際、容器への材料投入量は、容器容量の1/3が目安になる。本実施例では、150mlテフロン容器に材料50mlと直径10mmのテフロンボールを30個投入して常温において180分間攪拌混合を行い、電極ペーストを得た。この工程で得られる電極ペースト内の白金担持カーボンブラックの粒子径は、0.05~0.5 μ m程度まで粉砕されていた（図1参照）。

【0042】次に、上記工程で粉砕混合されて得られた電極用ペーストを別の容器に採取して、3次元振動攪拌装置で常温において回転速度1,400rpmで再度攪拌を120分間行なった。なお、上述の例では、粉砕効果のある混合法としてボールミルを用いたが、これに限定されるものではなく、コロイドミル、ブレンダーなどを用いても同等の効果が得られる。

【0043】以上の工程で得られた電極ペーストを電子

導電性支持体、本実施例では厚さ400 μ mのカーボンペーパー上にスクリーン印刷により厚さ50 μ mに塗布し、アルゴンガス雰囲気中において常圧下80℃で乾燥し、減圧下に溶媒を除去した。

【0044】上記の電子導電性支持体上に構成された電極を、デュボン社製の固体高分子電解質膜「Nafion-115」の両面に温度120~200℃、圧力20~100kg/cm²で60秒間ホットプレスし、本発明の膜電極接合体（MEA）を得た。

【0045】比較例1

実施例1において、攪拌が第1の工程の攪拌混合（遊星ボールミルによる攪拌180分間）である以外は、実施例1と同一の方法で膜電極接合体（MEA）を得た。

【0046】実施例1および比較例1で得られた膜電極接合体について、以下の方法で、細孔分布測定、CO吸着測定、およびI-V比較テストを行なった。

【0047】細孔分布測定

カンタ・クローム株式会社（Quanta Chrome Co.）製の水銀ポロシメーター、商品名「Autoscan-60+500」を使用し、水銀圧入法により細孔分布を測定した。測定結果は、すでに図2に示した。

【0048】図2の結果から、本発明のMEAでは、細孔径分布の大半が0.05 μ m以下の細孔にあり、従来法のMEAが0.07 μ m以下の細孔であるのに比べて細孔径が小さくなっていること、また、本発明のMEAの細孔径0.008 μ m付近の細孔容積と、従来法のMEAの細孔径0.009 μ m付近の細孔容積とを比較すると、本発明のMEAの方が細孔径が小さく、かつ細孔容積が低下していることから、上記したように、本発明のMEAの細孔分布は、従来法のMEAよりも小さい細孔の容積が減少しており、担体カーボンの微小な細孔内部にイオン導電成分が入り込んでいることは明らかである。

【0049】CO吸着測定

株式会社島津製作所製のCO吸着装置、商品名「ASAP2010」を使用した。

【0050】測定に先立ち、電極（MEA）の試料片（5cm×10cm）を高温真空中（温度100℃、真空度10⁻⁶Torr）で480分間脱気し、次いで水素を導入して電極表面の不純物を除去した後、35℃においてCOの吸収量を測定した。測定結果は、すでに図3に示した。

【0051】図3から明らかなように、本発明のMAEの白金表面積は2.05m²/gであり、従来法のMAEの白金表面積が2.50m²/gであるから、本発明のMAEの方が、イオン導電成分による電極触媒の被覆される割合が従来法のMAEよりも大きく、これより本発明の電極の方が高性能であるといえる。

【0052】I-V比較テスト

電池作動条件としては、燃料として水素を使用し、これをアノード側に供給する一方、カソード側には酸素を供給した。この両ガスの供給圧力は、水素側、酸素側ともに100KPaとした。また、水素の露点を80℃、酸素の露点を50℃とし、電池の温度を85℃に保って作動させた。ガス利用率は、アノード側67%、カソード側50%で一定であった。電流密度(I)とセル電圧(V)の測定結果を図4に示す。

【0053】ただし、図4において、実施例1は、本発明の2段階攪拌法により作られたMEAを組み込んだ供試電池のセル電圧を、比較例1は、従来法の1段階攪拌混合法により作られたMEAを組み込んだ供試電池のセル電圧を示す。

【0054】図4から明らかなように、セル電圧と電流密度は相関関係にあり、電流密度を増加させるに伴いセル電圧は相対的に低下し、また、セル電圧が高いということは、触媒の利用率高いことを意味するが、図4のとおり、比較例1の供試電池に比べて、本発明に係る実施例1の供試電池では、電流密度が1.6A/cm²以下のすべての領域で高いセル電圧を示しており、電極特性に優れ、高い触媒利用率が得られていることが分かる。

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、電極触媒である白金担持カーボン、固体高分子電解質膜成分であるイオン導電

成分および有機溶媒より構成される分散液を2段階攪拌することにより高ストラクチャー化電極ペーストが得られ、担体カーボンをその細孔内部までイオン導電成分により確実に覆うことができるので、かかる電極ペーストより形成されるMEAを組み込んだ燃料電池の発電性能が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第2の工程において使用される3次元振動攪拌装置の概念図である。

【図2】本発明の実施例1および比較例1で作られた電極(MEA)の細孔分布を示す図である。

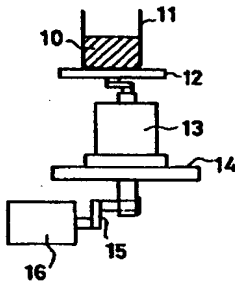
【図3】本発明の実施例1および比較例1で作られた電極(MEA)の白金表面積を示す図である。

【図4】本発明の実施例1および比較例1で作られたMEAを組み込んだ各供試電池について測定した電流密度とセル電圧との関係を示す図である。

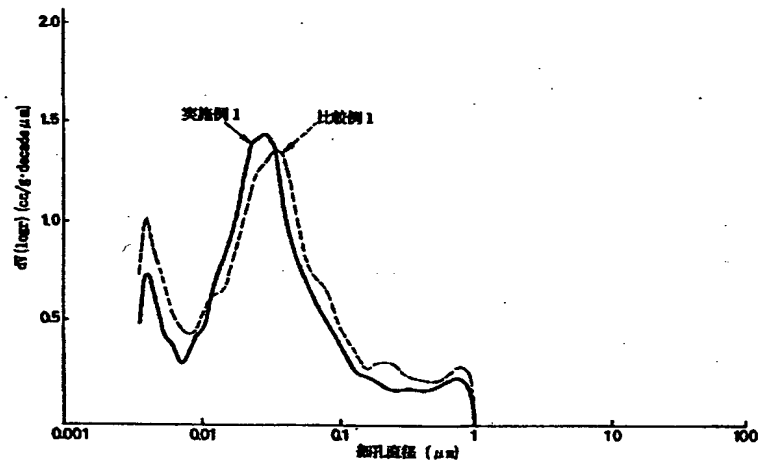
【符号の説明】

- 10 高分散カーボン電極ペースト
- 11 容器
- 12 ベース板
- 13 モーター
- 14 ベース板
- 15 カム
- 16 モーター

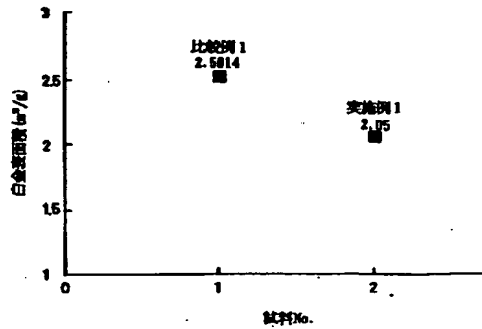
【図1】



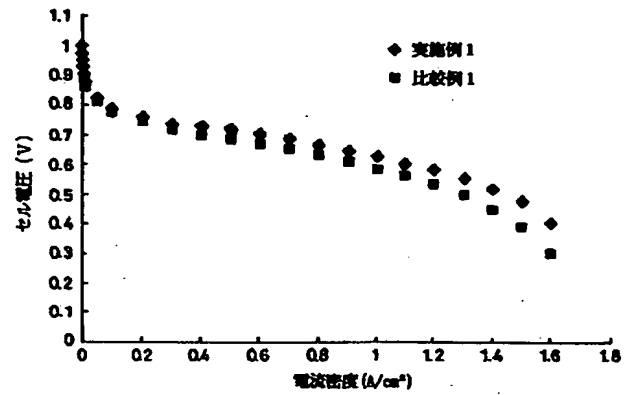
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 小野寺 美奈子
埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

(72)発明者 岩崎 一彦
埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

(72)発明者 大場 次雄
埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

(72)発明者 加藤 英男
埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

(72)発明者 馬場 一郎
埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB08 BB11
BB12 EE03 EE05
5H026 AA06 BB04 BB06 BB08 EE02
EE05